

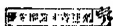


(72900) 特許庁 1970年12月17日 公開 1972年11月10日 特許 197526 (2頁)
 主 張 合 衆 国 特 許 1971年11月10日 特 許 197526

特 許 願 書 (1)

昭和46年12月17日

特許庁長官 特 許 願 者



1. 発明の名称

エチレンの燃焼への触媒酸化法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ、
 ベルクレスト アベニュー、3610

氏名 ドロシー、マリア、マツクレイン (外2名)

3. 特許出願人

住所 通つて補充

名称 ナショナル、ゲイステイラズ、アムド、
 ケミカル、コーポレーション

代理人 通つて補充

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都港区芝罘三丁目1番地
 東京電機ビル9階(電話504-3580-9)

氏名 井原士 (6323) 川原達治 (外1名)

方式
 審査

46 102009

明 細 書

1. [発明の名称]

エチレンの燃焼への触媒酸化法

2. [特許請求の範囲]

気相において原料中に水を添加しつつ担持リン酸塩処理バ

ジウム金属酸塩上でエチレンと酸素とを反応させることを特

許とする触媒の製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はエチレンより触媒を製造する方法に関する。

② 特願昭 6-102009 ③ 特開昭 47-132

④ 公開昭 47(1972) 7.5 (全 9 頁)

審査請求 無

⑤ 日本国特許庁

⑥ 公開特許公報

序内整理番号

⑦ 日本分類

6640 43

16 B612

6656 43

16 B511.2

6430 43

16 B011.2

2100 41

13(0)G33

と記載されている。触媒炭酸塩成分を酸化状態に保持するた

めのレッドツクス鋼の使用(米特許第3,122,231

3,057,915; 3,301,905)、あるいは炭イオン交換

を増すための炭酸、硝酸、塩酸、リン酸あるいは酢酸等の使

用(米特許第3,122,231あるいは3,057,915)は、

それらの使用操作において触媒活性を増大させることが知ら

れている。炭素化合物触媒の使用に関して米特許第3,439,044

に記載されている。上記の特許におけるプロセスにおいては

主成分物はアセトアルデヒドであり、せいぜい少量の触媒が

U. S. 3052915		U. S. 3428044	
実験番号	生成物/Alkyl Halide 比の割合	実験番号	生成物/Alkyl Halide 比の割合
1	0.23~0.43	1	0.10
2	0.33~0.43	2	0.05
3	0.25~0.26	4b	0.07
4	0.33	5	0.09
		7	0.10

これらの実験例においてはいずれも生成したアトアルデヒドに対して当量以上の酢酸の生成は見られない。

実施例群 334093ではパラジウム錯体およびパラジウム-金錯体の存在においてエチレンの酸化により酢酸を選択的に生成する方法に関して記載されている。本開示の実験例においてはしきしきながら反応は明らかに低圧下、無拘束条件下、過剰酸素の存在下、および水の非存在下において行われ、反応生成物は容易によつて分離される。これらの操作

- 3 -

含む触媒の存在下、エチレンの1段階的酸化法に際しては実施例群 24805に記載されている。また同様の目的のために白金族化合物、I、IIおよびIII族遷移金属錯体、アルカリ金属化合物および炭素-金属化合物よりなる場合、触媒の使用に際して本開示の 2932928に示されている。その他パラジウムの配位化合物と鉄、コバルト、あるいはランタンの酢酸塩との混合触媒の使用に関して本開示の 345795に、実施例群 3428077においてパラジウム錯体と遷移金属錯体または塩との混合触媒に關し

は特許権の使用が必要であり、工業的観点において容易に、また経済的に操作することが可能である。さらに以下に述べる如く、常圧あるいは加圧下における使用不飽和触媒系でパラジウム錯体の使用および反応器内の反応物組成の制御は容易にでき、触媒は十分な転化率あるいは選択率を得られない。

従来のエチレンより酢酸の有用な製造方法はまずオレフィンと水和してエタノールとし、さらにエタノールをアトアルデヒドに酸化または部分的に脱水し、次いでアトアルデヒドを酢酸に酸化する方法あるいはまずエチレンをアトアルデヒドに酸化し、次いで与つた条件の第2段階酸化を経て酢酸を得る方法を含む。これらの多段階法を酢酸の1段階生成に置き換へようとする試みは十分な成果を得ない。

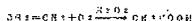
酸化パラジウムとパラジウムまたはロジジンの触媒作用

- 4 -

よつて選択的に酢酸を得る方法を与えることである。本開示の方法は従来提案されている方法とは異なり、高選択性、酸化促進、良好な触媒寿命を与える。本開示の長所ならびに更に目的とするところは以下に記載する実験例によつて明らかにされるであろう。

エチレンを気相で原料中に水を添加した条件においてシリコン担持パラジウム金属触媒の存在において酸化した触媒が選択的に得られることを示した。プロセスは不飽和炭化水素、例えばアクリレン、ブタジエン、炭素炭化水素に

本発明の方法によればエチレン、酸素および水素より得るガス状反応物は酸素と接触し、以下に取す触媒反応が進行し、作物が濃縮的に得られる（しかしながらその触媒反応は明かでない）。



エチレンは触媒状態で発生してもよい、あるいは例えば最高5リットルまでのメタン、エタン、プロパン等の飽和炭化水素等の不活性不飽和を含む低沸点のエチレンを使用してもよい。原料の酸素または触媒が酸素でもよい、あるいはまた空気、酸素濃縮空気のごとき酸素含有ガスでもよい。さらにプロセスにおいて反応するガス状反応物中にはアセトアルデヒド等の炭化水素類が加えられることが可能で、窒素、酸素等の不活性修飾剤も共存し得る。かくのごとき触媒は一高水圧に耐えられることが可能であり、低圧でリサイクル操作における所負荷を軽減し得る。アセトアルデヒドが炭化水素物

- 7 -

水は通常ガス状反応物（エチレン、酸素）を必要量触媒に保持された液体水中に過すことによつて原料気体中に加えられる。あるいは水を定量的に投入し、プレビジャー中で溶解させてもよい。水の添加あるいは混合方法は本発明の主要部分ではない。

本触媒は長期間使用することによつてリン酸が一部消費によつて失われるが、これは原料中に酸素の形で含まれるより、あるいは液体リン酸を触媒の底部に供給することによつて補充すればよい。

中に存在している場合これらは触媒を通過する間に触媒に転化する。

本発明の炭組プロセスにおいては触媒濃縮比（すなわちモル比）のエチレンと酸素の混合比を使用し得るが、その組成は通常燃焼限界内である。酸素不足の原料混合物、（すなわち酸素量が反応制限量である）の使用が好ましい。その場合混合物中の酸素量は約5〜20モル％である。不活性修飾剤としての触媒の添加は酸素不足側の燃焼限界を拡大するのに特に効果的である。触媒生成の反応式からは炭化物としての水は必要でない。しかしながら実際上は原料中に水が存在する場合に初めて高転化率、高濃度が得られる。水の存在範囲は酸素1モルあたり0.2〜6、好ましくは約2〜4モルである。水の使用上限は温度と圧力条件に依存する。すなわち温度が過ぎたりあるいは圧力が過大である場合にはリン酸が腐蝕し、触媒層より取出してしまふ。

- 8 -

合金、その他の金属との固溶体で（例えば銅銀合金の13族および貴族金属）担持される。触媒的に有効なパラジウム合金およびリン酸担持体上に任意の方法で析出あるいは沈着し得るが合金および触媒担持物が本発明の気体反応プロセスに有効である。

シリカおよび炭素が本反応の触媒として特に有効である。これらの担体上に沈着した触媒は特に優れた安定性を有することが見出された。

パラジウム合金は担持触媒炭酸塩全体の約0.01〜5%

得られ、他の場合には15～25分毎が最適であつた。

リン酸の含有量はその反応の特性詳細にも依存する。アルミナシリカ等の担体はリン酸と反応する傾向を有し、ある種の担体においてはその反応は酢酸の合成条件において可逆的である。本明細書におけるリン酸は結合性および遊離のリン酸の両方を包含する。

本プロセスにおいて熱学的に有効なパラジウム金属の沈着は両者の方法によつて実施される。例えば担体粉末を酢酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウムブシケルアセトネートのどれと適当なパラジウム塩あるいは担体の前駆体で処理させ、その後パラジウム化合物を水素その他の適当な還元剤により金属に還元する。あるいはその塩は必須とあればアルカリと反応させて対応するパラジウム塩化物あるいは水素化物とし、その塩酸塩的に吸着性金属に還元される。アルカリあるいは対応するアルカリ塩は還元後水洗

-11-

担体上へのリン酸の担持は稀あるいは5～50重量の重リン酸に担体を処理し、その後例えば真空中で担体乾燥することにより行われる。浸漬された担体はその後乾燥し、担持リン酸と担体との結合を強化する。

本明細の根本はリン酸および熱学的に有効なパラジウム金属を含有する上記担体前駆物を使用する点にあり、上記担体前駆物の製造方法にあるのではないことに留意されたい。従つて上記のごとくパラジウム金属は担体にリン酸を浸漬した後あるいは担体に浸漬させてもよいし、あるいは組合わせ乾

燥云々される。

リン酸の用150ppmパラジウム金属を担持する場合にパラジウム塩は水に溶かあるいはメタノール、エタノール等の適当な溶媒、ベンゾシ、クロロホルム等の他の有機溶媒のいずれから適用し得る。パラジウム金属前駆物をパラジウムハロゲン化物より調製する場合に金属塩が担体その後の水洗浄し、使用前にハロゲンイオンを除去せねばならない。

リン酸の担持後にパラジウム金属を担持させる場合にはパラジウム塩は通常有機溶媒を用いて適用される。有機溶媒の水の存在により増したリン酸の一部が担体より脱離する、とが考えられ得る。かくのごときで得られる担体パラジウム金属-リン酸塩はハロゲン化物以外のパラジウム金属の還元によつて得られねばならない。すなわち還元ハロゲン化物を除去するために担体前駆物を水洗すれば担体のリン酸が同時に一部失われてしまう。

-12-

前記のその他の実施例と共にあるいはそれを行わずに担体パラジウム金属-リン酸塩担体前駆物に加熱させることによつて行われる。前述したごとく反応混合物は前記の方法で調製した担体、移動床において連続に流送せしめらる。

電気反応は約100～250度、好ましくは225度以下において実施される。電気は狭帯の幅を越えたと見なすべくエチレンの燃焼あるいはエチレンの臭素反応等の燃焼反応による。アルミナ担体前駆物を使用する場合には約105～130度の反応温度が好適であるが、一方シリカ担体前駆物を用い

ガス状反応混合物は乾燥塔と凝縮した後冷却され、スチラビングされて生成物層が回収される。生成物は蒸留等の任意の方法で分離される。反応器出口物より分離された未反応原料はその後回収され、更に反応器へ再循環される。

以下に本発明の好ましい実施方法を例によつて説明する。本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。特に示されない限り重量部で表示し、℃で温度を表す。また本明細書に於ける用語への“触媒基”および“触媒の濃度”は以下のごとく定義する。

$$\text{触媒比率} = \frac{\text{生成物重量}}{\text{最少原料より生成する理論触媒重量}} \times 100$$

$$\text{触媒濃度} = \frac{\text{生成物重量}}{\text{反応混合物重量}} \times 100$$

上記、並びに以下の実施例において表示されるパラジウムの含有量は相対触媒組成物全量に対する相対量、リン酸および

-15-

アセチルアセトネート化合物は水溶液液中 (2 L/hr) で加熱すると比より還元した。触媒はまず反応でバージ、50℃に加熱した。およそ10分間の空素バージ後、酸素流中に水を加え、水素の流量を徐々に増すと共に酸素の流量徐々に減少させ、最終的に水素のみとした。試料を徐々に加熱し、還元は約80℃で起り始めた。触媒組成物を200℃に加熱し、その温度で1時間保持した。冷却後試料は使用まで窒素中に保存した。

(2) アルミナ-担持物質

例 447-1322 (10)

パラジウム重量全量に対する百分率で表示する。また各々の触媒成分の濃度は触媒調製時の原料組成より計算されるものであつて分析値ではなく、従つて大略値である。

実施例において使用した触媒調製方法及び触媒組成法に関しては以下に記述する。しかしながら既に述べたごとく以下の触媒調製法は限定的なものではなく、本発明の範囲内において種々の改良が明瞭される。

A. 触媒組成物の調製

(1) シリカ-担持物

シリカ-担持触媒組成物はおよそ95重量%を含有する市販シリカ触媒を用いて調製した。パラジウムはそのアセチルアセトネートのクロロホルム溶液 (アセチルアセトネート化合物1あたりクロロホルム8-10 ml) に担体を溶解するとによりつて担持した。かくのごとく処理した触媒は灰いで乾燥した。

-16-

り担持した。担持触媒組成物は90℃2時間真空中で乾燥し、その後使用までデシケータ中に保存した。

(2) 炭素-担持物質

炭素担持触媒は以下のごとくして調製した。すなわち10.0gの8-30メッシュ炭素粒子を2.25g還元パラジウム、1.23gの塩化金3水和物、1.5g塩化ナトリウムを115.0ccの異イオン水に溶解し、それに炭素投入の攪拌に37.5gホルムアルデヒド5.0ccを加えて攪拌した溶液に移動させ、灰いで混合物を同様に、水を一部蒸発させて固体を2.160gと

1. エチレン酸化反応

セモウエル、ガス入口および非出口を4本の外壁とインサの環状エチレン酸化反応器に酸媒組成物を充填した。準備中は反応器に電線を直接導入した。反応器は外壁より加熱した。

エチレンおよび酸素は反応器の上端において混合し、分析し計量した。エチレンと酸素の混合ガスは外壁加熱した水のバブラー（bubblers）を通過させ、生成した水蒸気含有ガスを混合物を反応器入口に導いた。反応器出口は凝縮物を捕集するためのドライアイス-アルコール浴で冷却した。この出口はラップに連結した。非凝縮ガスは必要に応じて吐出またはサブリングした。

触媒を充填した後反応器に気体導入ラインを接続し、乾燥空気流を2 L/hr で流し、約100℃まで加熱した。次いで電線の導入を止め、エチレン-酸素-水蒸気の混合ガスを反

応器に導入した。次いで酸媒組成物を所定の組成で上昇し、実験を行なった。

実験の終了に際しては反応ガスの導入を停止し、酸媒組成物を室温になるまで冷却でバブリングした。触媒は次の反応を行うまで窒素雰囲気中で保存した。

パラジウム金属-リン酸媒組成物とその他の組成物とを比較する場合はパラジウム塩組成物との比較

本局明の方法においては白金、ロジウム等の他の貴金属は、あるいは酸化パラジウム等のパラジウム塩はリン酸の存在下においてエチレンの酸化への選択的酸化反応の有効な触媒になり得ないことが明らかとなった。従ってパラジウム-リン酸媒組成物とその他の触媒との比較を示す。

各々の実験は大気圧で行ない、原料供給速度は（ミリモル/hr 単位で）70 エチレン、1.2 酸素、3.7 水であつた。その他の反応条件および反応生成物について以下に示す。

-19-

-20-

表 1

実験番号	触媒組成	酸媒組成物 重量 (%)	反応温度 ℃	生成物 (ミリモル/時)						モル比 H ₂ O/H ₂
				H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ CO	CO	CO ₂	H ₂ CO/H ₂	
1	2.5 g Pt + 4.2 g H ₂ PO ₄	10	150	0.1	T	1.0	N.D.	0.2	1.0	-
2	2.5 g Pt + 4.2 g H ₂ PO ₄	10	175	0.1	T	1.6	N.D.	0.3	1.6	-
3	2.5 g Pt + 4.2 g H ₂ PO ₄	5	175	T	T	0.03	0.1	1.0	-	-
4	2.5 g Pt + 4.2 g H ₂ PO ₄	10	200	N.D.	N.D.	T	0.4	2.7	-	-
5	2.5 g Pt + 3.7 g H ₂ PO ₄	5	175	T	0.03	0.03	0.2	2.5	-	-
6	2.5 g Pt + 8.2 g H ₂ PO ₄	10	200	N.D.	T	T	N.D.	5.8	-	-
7	2.7 g Pt + 4.0 g H ₂ PO ₄	10	150	0.5	T	T	N.D.	N.D.	-	-
	1.07 g CuCl ₂									
	5.5 g H ₂ O									
8	8.2 g H ₂ O	10	150	0.5	T	T	N.D.	N.D.	-	-
	1.8 g H ₂ O									
	6.9 g H ₂ O									

パラジウム-リン複酸系について温度の異なる実験の結果を表 1 および 2 に示す。表 3～表 6 においてその他の場合も同様に示す。燃焼反応が速く進行することが明らかである。表 7 および 8 に示した組成の異なるレドックス酸塩系では触媒が生成せず、代りにアセトアルデヒドが生成生成物であった。

触媒 2 より少量の原料である炭素の燃焼への触媒率は 1.3 倍であった。消炭エタレン基準の燃焼率は 7.4 倍であった。アセトアルデヒドに対する触媒の生成率は 16 倍であった。エタノールとアセトアルデヒドは有用な生成物であり、従って燃焼以外の選択率は 8.9 倍であった。

パラジウム-リン複酸系における触媒組成および

その他の要因に関する実験例

以下に示す実験例は理々の母体上のパラジウム金属-リン酸塩系を用い、様々な条件下で行なったものである。全ての

触媒においてパラジウム担持量は 2 重量パーセントである。

表 2 に示した実験は大気圧において 1.0 g の触媒を用いた原料供給速度 (ミリモル/時) が 0.2 エタレン、1.2 酸素、3.7 水の条件下で行なったものである。

実験 2.3～2.8 の実験例 (表 3) は 0.5 mol の加水反応装置を用い、5 g の触媒を使用して得られたものである。エタレンおよび酸素は校正したロータリーで供給した。水は 1000 psi の圧力で供給した。原料は混合し、プレミキサーで予熱して反応器に供給した。

反応条件並びに主な生成物は表 2 および表 3 に示す。

-22-

-23-

表 3

例番号	試料	H ₂ PO ₄ H	反応温度(°C)	H ₂ O/g	原料 (ミリモル/時)		O ₂ /g	H ₂ O/g	H ₂ O/H ₂ O
					H ₂ C	H ₂ O			
9	アルミナ	0	105	1	N ₂ D	N ₂ D	0.77	-	-
10	アルミナ	0	135	0.3	N ₂ D	N ₂ D	5.3	-	-
11	アルミナ	5	105	2.2	0.3	N ₂ D	0.6	7.3	-
12	アルミナ	5	135	2.5	1	N ₂ D	1.6	-	-
13	アルミナ	10	105	3.5	0.3	N ₂ D	1.1	11.7	-
14	アルミナ	10	135	2.3	P ₂ T	0.6	1.5	-	-
15	アルミナ	0.5 ¹	105	1	N ₂ D	N ₂ D	N ₂ D	-	-
16	アルミナ	0.5 ¹	135	1	N ₂ D	N ₂ D	N ₂ D	-	-
17	ガラス/シリカ	10	150	0.35	P ₂ T	N ₂ D	0.1	-	-
18	ガラス/シリカ	10	175	0.54	P ₂ T	N ₂ D	0.2	-	-
19	チタニア	10	175	1.3	P ₂ T	0.6	0.4	-	-
20	シリコニア	10	150	0.8	P ₂ T	N ₂ D	0.1	-	-

部47-12221

表 Ⅱ														
実験番号	担 体	分析 重量%		生成物			生成物 mmHg			生成物 mmHg			反応率	
		Wt	Mo	H ₂ PO ₄ P	炭素物	窒素物	酸素物	OH	SiO ₂	H ₂ O	HOAc	HAc		CO ₂
23	シリカ	2	-	45	173	65	230	27	72		5.9	0.5	1.6	12
24	シリカ	2	-	45	170	65	287	33	-		5.4	1	0.5	-
25	炭	1	0.5	15	150	65	222	48	178		24.0	0.6	7.0	40
26	炭	1	0.5	-	150	65	222	48	172		0	0	4.9	-
27	シリカ	1	-	4	150	65	222	48	171		18.5	0.6	5.5	31
28	炭	1	-	15	150	65	222	49	134		24.1	0.3	5.4	67

25-

底9および10の実験はリン酸の存在しないアルミナ担持パラジウム触媒では触媒反応が著しく、酢酸はほとんど生成しないことを示す。少量のリン酸の担持により反応は著しく改善される。底11～14は2水準のリン酸濃度に関して各々2水準の温度で実験を行った結果を示す。底11においては炭素（最少反応物）の酢酸への転化率は18%であり、消費エチレン基の酢酸の選択率は79%である。底13の実験においては炭素転化率は9%で酢酸の選択率は84%であり、アセトアルデヒドに対する酢酸の制

剤体使用した結果を示す。底19および20は触媒担体としてテタニアおよびジルコニアを使用した結果を示す。底1はパラジウムの他に0.3%の金を加えた反応の結果を示す。底22においては酢酸を押し出し底シリカを担体とした実験の結果であり、炭素の酢酸への転化率は78%であり、反応エチレン基の選択率は91%である。

底23の実験は加圧下で行ない、炭素の酢酸への転化率は70%、選択率は70%である。底24の実験は水を使用しな実験の結果であり、この場合には酢酸の生成は極めて少ない

る。上記実施例はあくまでも本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲内において種々の変換があり得る。

本発明の実施態様は以下のごときものである。

- (1) 低圧において原料中に水を添加しつつお待りん酸処理パラジウム金属触媒上でエチレンと酸素を反応させることにより成る触媒の製造方法。
- (2) エチレン、酸素、水のガス状混合物が高圧下大気圧 - 300 mmHg の圧力で触媒と接触する第(1)項の方法。
- (3) ガス状原料混合物が酸素 1 モルあたり 0.2 モル以上の水蒸気を含む第(1)項および第(2)項の方法。
- (4) 水蒸気が酸素 1 モルあたり 0.2 ～ 6 モル存在する第(3)項の方法。
- (5) 触媒担体上にパラジウム金属が 0.1 ～ 5 重量パーセント沈着し、リン酸が 2 倍以上存在している第 1 項～第(4)項の方法。

-29-

第 47-13211 号

- (6) エチレン、酸素、水のガス状混合物が 5 ～ 20 モルパーセントの酸素を含む第(1)～第(5)項の方法。
- (7) 触媒担体がアルミナ、シリカあるいは炭素である第(1)～第(6)項の方法。
- (8) 第(1)～第(7)項の方法で製造される触媒。

発明者 山本 隆夫、山本 隆夫、山本 隆夫、
山本 隆夫、山本 隆夫、山本 隆夫

代理人 山本 隆夫、山本 隆夫、山本 隆夫

同 山本 隆夫、山本 隆夫、山本 隆夫

-29-

5. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1 冊 |
| (2) 委任状及訳文 | 通つて提出 |
| (3) 優先権証明書及訳文 | 通つて提出 |

6. 上記以外の発明者及代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国インディアナ州 デイルズビル、
アール、デイ、ナンバー 1 (第 1 号なし)
氏名 キヤロル、アズ、ヘラー

住所 アメリカ合衆国テキサス州、シンシナティ、
エスター、ドライブ、3195
氏名 アービング、レスター、マドモ